

⑫特許公報(B2)

昭54-23570

⑬Int.Cl.2

識別記号

⑭日本分類

庁内整理番号 ⑮⑯公告 昭和54年(1979)8月15日

G 03 C 1/71
G 03 F 7/08
H 01 L 21/302
H 05 K 3/06

103

103 B 1
116 A 415
99(5) C 3
59 G 416791-2H
7267-2H
7113-5F
7638-5F

発明の数 1

(全 5 頁)

1

2

⑭フォトレジスト組成物

発明の詳細な説明

⑮特 願 昭46-67585

⑯出 願 昭46(1971)9月3日

公 開 昭47-8656

⑰昭47(1972)5月8日

優先権主張 ⑱1970年10月6日⑲米国

(US)⑳78610

㉑発 明 者 ルーカス・エイ・コラム

アメリカ合衆国ニューヨーク州ブル
ーミングバーグ・ボックス112

同 ハロルド・エイ・レヴィン

アメリカ合衆国ニューヨーク州ポー
キプシー・モンロー・ドライブ
30

㉒出 願 人 インターナショナル・ビジネス・

マシーンズ・コーポレーション

アメリカ合衆国10504ニュー
ヨーク州アーモンク

㉓復 代理人 弁理士 頓宮孝一

㉔特許請求の範囲

1 次の(A)乃至(C)を含むフォトレジスト組成物

(A) pH 12以下のアルカリ水溶液に実質的に不
溶である第一フェノール・フォルムアルデヒド・
ノボラック樹脂部分。(B) pH 12以下のアルカリ水溶液に迅速に可溶
な第二フェノール・フォルムアルデヒド・ノボ
ラック又はレゾール樹脂部分。

(C) ジアド・ケトン増感剤。

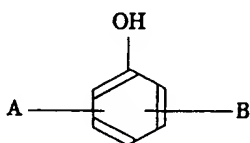
上記第一フェノール・フォルムアルデヒド・ノ
ボラック又はレゾール樹脂部分の上記第二フェ
ノール・フォルムアルデヒド・ノボラック樹脂部
分に対する重量は、上記フォトレジスト組成物が露
光前には pH 12.5のアルカリ水溶液に実質的に
不溶であり且つ露光後には pH 12.5のアルカリ
水溶液に迅速に可溶であるように選択されている。本発明は一般にポジの感光性フォトレジスト組
成物に係り、更に具体的に云えば、フェノール・
フォルムアルデヒド・ノボラック又はレゾール樹
脂に基づくポジのフォトレジストに係る。例えば米国特許第3201239号明細書に記
載されている如きポジのフォトレジストの組成は、
アルカリ水溶液に不溶性の感光性材料とともにフ
エノール・フォルムアルデヒド・ノボラック樹脂
の如きアルカリに可溶な重合体を使用している。
そのレジストが化学線に対して露光されると、露
光された領域が pH の高いアルカリ溶液(現像剤)
中に溶解する。この様に、例えば超小型集積型電
氣的構成素子の製造に使用される如き露光用マス
ク又はレジスト・パターンの形成に於いて、基板
上にフォトレジストのレリーフ像を形成するため
にフォトレジスト層の像露光が使用される。レジストの速度は、アルカリ水溶液中に於いて
現像されるとき露光されたレジスト層が完全に除
去される程度迄増感剤を可溶化溶化するために必
要な露光時間として定義される。この速度は、例
えば反復露光により複合パターンを形成する場合
等に於いて極めて多くの回数の露光が必要とな
るとき又は露光方法の性質により例えば光が一連のレン
ズ及び単色フィルタを通される投影露光の如き減
少された強度の光が使用されるとき等の適用例に
於いて特に重要である。従来のフォトレジスト組
成物を用いて可能な速度では、基板上にマスク又
は一連の回路パターンを形成するために極めて多
数の複合露光が行われねばならない実用的方法を達
成するには不十分である。ポジのレジストの組成に於いてフェノール・フ
ォルムアルデヒド樹脂の或る混合物を使用するこ
とにより、解像度又は処理条件の範囲に犠牲を与
えることなく、ポジのフォトレジストの速度が5
倍にも増加され得ることが解つた。

本発明に従つて、約 pH 12以下のアルカリ水

3

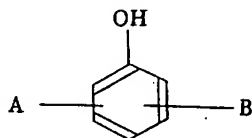
溶液に実質的に不溶の第一フェノール・フォルムアルデヒド・ノボラック樹脂部分と、約 pH 1.2 以下のアルカリ水溶液に迅速に可溶な第二フェノール・フォルムアルデヒド・ノボラック又はレゾール樹脂部分と、そして増感剤との混合物の組成 5 物を含むボジの迅速なフォトレジストが得られる。

レジスト混合物の第一フェノール・フォルムアルデヒド樹脂部分は、酸を蝕媒としてフォルムアルデヒドと過剰のフェノールとを縮合させることによる周知の方法で形成され得る。適当な樹脂は、10 例えば米国特許第 3201239 号明細書に記載されている。それらは、フォルムアルデヒドと式



を有するフェノールとの反応により形成された部分的に重合された (pre-polymerized) フェノール・フォルムアルデヒド樹脂であり、上記式に於いて A 及び B は水素と 1 乃至 6 個の炭素原子を含むアルキル基とから成る群から選択されている。適当な樹脂は、後述される如く約 pH 1.2.0 以下のアルカリ水溶液中に実質的に不溶である様な分子 25 量分布を有する。これらの樹脂は後述される如くアルカリ水溶液中の 1% 樹脂溶液に於いて約 pH 1.1.3.0 の曇点を有する。

第二樹脂部分は、従来の技術に於いて周知の如く、酸又は塩基性の溶液中に於いてフォルムアル 30 デヒドと式



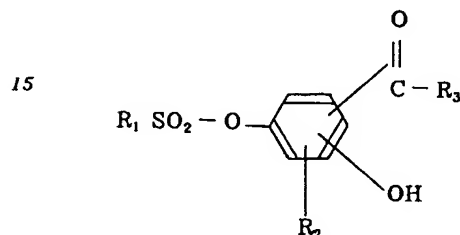
を有するフェノールとを反応させることにより形成されたフェノール・フォルムアルデヒド・ノボラック又はレゾール樹脂類の重合体であり、上記 40 式に於いて A 及び B は水素と 1 乃至 6 個の炭素原子を含むアルキル基とから成る群から選択されたものである。適当な樹脂は、後述される如く、約 pH 1.2 のアルカリ水溶液中に迅速に溶解しそして

4

アルカリ水溶液中の 1% 樹脂溶液に於いて約 pH 1.0.5 乃至 1.1.2.0 の範囲の曇点を有する。

上記二つの樹脂部分が、所望の速度の増加が達成される様な重量比で混合される。制限的要素は、増感剤を加えられてから化学線に対して露光されずに混合物が溶解する程多量に第二樹脂部分を加えるべきではないことである。一般に、第二樹脂部分は全樹脂固形分の約 1.0 乃至約 3.0 重量%を構成する。

適当な増感剤は、例えば米国特許第 3201239 号明細書に記載されている式



を有するジアゾ・ケトンであり、この式に於いて R₁ はナフトキノン- (1,2) -ジアジド基、R₂ は水素及びヒドロキシルから成る群から選択されたもの、そして R₃ は水素、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ及び複素環基から成る群から選択されたものである。この様な化合物の一例は、1-オクソ-2-ジアゾナフタリン-5-スルホン酸の 4'-2'-3'ジヒドロキシベンゾフェノン・エステルである。

増感剤は通常レジスト組成の樹脂成分の約 1.2 乃至 3.0 重量%の量で使用される。

レジスト組成は、溶剤が蒸発して組成物が種々の基板上に薄膜として被覆され得る様に、構成成分を適当な溶剤又は溶剤混合物中に溶解すること 35 により形成される。適当な溶剤の例としてはエーテル、エステル及びケトン等があり、例えば少量の酢酸ブチル及びキシレンを含む又は含んでいないメチル又はエチル・セロソルブ・アセテート、グリコール・モノメチルエーテル、グリコール・モノエチルエーテル、並びにエチル・イソブチル・ケトン又はアセトンの如き脂肪族ケトンが挙げられる。溶液の固形物含有量は特に厳密さを必要とせず、通常は約 1.0 乃至 4.0 重量%の範囲である。

更に本発明をその実施例について説明するが、

5

これらの実施例に限定されるものではない“部”は特に示されていない限り重量部を示す。

アルカリ溶液中に於けるフェノール・フォルムアルデヒド樹脂の溶解速度は次の方法に従って決定された。13.5gの樹脂を61.5gの酢酸セロソルブ中に溶解することによつて酢酸セロソルブ中に18重量%の樹脂を含む溶液が形成された。その数滴の溶液がアルミニウムで金属化されたウエーハ上に置かれて、静止状態から始めて2000rpmでスピニング被覆された。酢酸セロソルブを浸ませた綿を用いて各ウエーハを横切つて帯状にその溶液を拭きとり、それから被膜が85℃で30分間ブリベークされた。

三つのアルカリ水溶液が、pH 10.08のベツクマン緩衝液で標準化されたガラス電極を用いることにより決定された、各々段階的に減少するpHレベルで形成された。最もpHの高い溶液は室温でpH 12.55を有するものであつた。これは、メタ珪酸ナトリウムと磷酸ナトリウム、特にオルト磷酸ナトリウムとの混合物を含む約2.5%の固形分を含むものであつた。pH 12.06を有する第二溶液は、9.0gの重炭酸ナトリウムを1700mlの第一溶液に添加することにより形成された。pH 11.19を有する第三溶液は、18.0gの重炭酸ナトリウムを1700mlの第一溶液に添加することにより形成された。それから、レジストで被覆され帯状部分を有するウエーハが各溶液中に浸漬され、ウエーハから被膜が除去されるために要した時間が視覚的に観察された。

フェノール・フォルムアルデヒド樹脂の曇点は、1gの樹脂を50mlの1NのNaOH中に溶解しそしてpH 10.10のベツクマン緩衝液で標準化されたガラス電極を用いて溶液のpHを記録しつつ1NのHClを滴定することにより決定された。樹脂の粒子が沈殿し始めて溶液が適度に曇つて来るまでその溶液が滴定され、その時点に於けるpHが曇点として記録された。

実施例 1

三つのポジのフォトレジスト組成物が製造された。第一組成物(I)は、前述の方法により決定されたpH 11.3の曇点を有し又前述の方法により決定された完全に被膜が除去される溶解速度がpH 12.55に於いて約90秒であるマークレゾール・フォルムアルデヒド・ノボラック樹脂を含

6

む従来の組成であつた。その樹脂はpH 12.06及びpH 11.19に於いては実質的に不溶であつた。その樹脂が、例えば米国特許第3201239号明細書に記載される如く、典型的ジアゾケトン増感剤である1-オクソ-2-ジアゾナフタリン-5-スルホン酸の4-2'-3'-ジヒドロキシベンゾフェノン・エステルとともに、83%のエチル・セルソルブ・アセテートと、9%のn-ブチル・アセテートと、そして8%のキシレンとから成る溶剤中に溶解された。この溶液の固形物含有量は約17%であり、その約1/4が増感剤であつた。

第二組成物(II)は、第一組成物10mlに、前述の方法に従つて決定された、pH 12.55、12.06、及び11.19に於いて約10秒よりも速い溶液速度及びpH 10.40の曇点を有するマークレゾール・フォルムアルデヒド・ノボラック樹脂の第一組成物の場合と同一の溶解混合物中の18重量%溶液2mlを加えることにより形成された。

第三組成物(IIa)は、8mlの第一組成物と4mlの添加された樹脂溶液との比率が使用された他は、第二組成物と同じ樹脂を用いて形成された。

上記三つの組成物が、クロムで被覆されたガラス板上に2000rpmでスピニング被覆され、そして約0.55乃至0.65μの厚さの被膜を形成するため75乃至80℃で30分間ブリベークされた。それらの被膜は、透過百分率が目盛付けられたインコネルーガラス階段楔を通して密着ブリタを用い、マスク・パターンを通して200ワットの水銀灯に対しレジストの速度に応じて4乃至18秒間露光された。露光された被膜は、室温に於いて約12.55のpHを有するメタ珪酸ナトリウムと磷酸ナトリウム、特にオルト磷酸ナトリウムとの混合物を含む約2.5重量%の固形分の水溶液である、従来のポジのフォトレジストのためのアルカリ現像剤を用いて60秒間現像された。その速度が、階段楔の下像領域における露光された背景部分のレジストを完全に除去するための最小露光時間として評価された。これは、露光時間(秒)に、完全にレジストが除去されたステップに対応する階段楔の透過百分率を掛けることにより算出された。次の表1に於けるデータが得られた。

7

8

表 1

組成物	第2ノボラック (ml)	第2ノボラック (ml)	最小露光時間 (秒)	相対速度
I	10	0	8.0	1
II	10	2	1.6	5
II a	8	4	※	

※ 露光されなかつたレジストが流された。

上記データから、組成物IIの形成に於いて第二樹脂を加えることにより大きな速度の増加が達成されたことが明らかである。又、第二樹脂は過度に加えられるとはならず、過度に使用された場合は組成物II aに於いて生じた如く露光されなかつたレジストが流される。迅速な組成物IIの露光及び現像の結果達成された像の質は従来のレジストである組成物Iの像の質に匹敵するものであつた。

実施例 2

*

* 実施例1の第一及び第二レジスト組成物が実施例1に述べられた方法を用いてクロムーガラス板上に被覆されて露光された。その露光された被膜は次の表2に示される如く実施例1に於いて使用された現像剤と約1.7%の固形分を含む稀釈された現像剤との両者を用いて種々の時間の間現像された。最小露光時間及び相対速度は実施例1の場合と同様にして決定された。

表 2

現像時間 (秒)	現像剤 (%固形分)	最小露光時間 組成物I	最小露光時間 組成物II	相対速度
20	2.5	10.5	3.0	3.5
60	2.5	8.0	1.6	5.0
180	2.5	5.9	0.5*	10.2
60	1.7	13.5	3.8	3.6
180	1.7	8.9	2.1	4.2
360	1.7	7.3	1.1*	6.6

* レジスト端部が薄くなつた。

上記表2に於けるデータから、匹敵する像を得るための最適な相対速度は現像条件を変えることによつて達成され、より長い露光時間は本発明による樹脂混合物に従来の樹脂に対してより大きい相対露光速度を与えることが明らかである。この最適化により、本発明による組成物は、例えば一つの完全なパターン又は一連のパターンを露光するために10乃至100の露光が必要とされる場合等に反復露光が必要であるとき、現像時間がより長いにもかかわらず従来のポジのフォトリソ

トよりも全速度に於いて大きな利点を達成する。この場合、最適速度の利点を達成するために現像時間が少し長くなることは余り重要でなくなる。又、速度がより速いことにより、投影及び直接縮小露光方法に於ける如く減少された又は制限された強度の光源が使用されねばならない場合の実用的フォトリソ系が得られる。これは特に、本質的に強度が相当に減少されている強くフィルターされた単色露光源が所望される場合に於いて特に有用である。

実施例 3

レジスト組成が、異なる量の実施例1に於ける組成物Iと、pH 1 2.5 5及び1 2.0 6に於いて1 5秒よりも速い溶解速度を有し又 pH 1 1.1 9に於いては5分後も実質的に不溶でありそして pH 1 1.1 5に於ける曇点を有するメタークレゾ

※ール／フェノール／フォルムアルデヒド・ノボラック樹脂とを混合することにより製造された。クロムガラス板上の被膜が実施例1の方法を用いて露光され現像された。その結果を次の表3に示す。

表

3

組成物	第1 ノボラック (ml)	1 8重量% m- クレゾール／フ エノール／フォ ルムアルデヒド	最小露光時間	相対速度
I	1 0	0	9.2	1
III a	1 1	1	6.6	1.4
III b	1 0	2	3.6	2.6
III c	8	4	*	

* 薄い像が形成され、一部が流された。

上記表3に示された結果から、像の質に於ける損失が何ら観察されることなく、従来の樹脂に対して少くとも2.6の相対速度の増加が組成物III bに於いて達成された。

実施例 4

レジストで被覆されたクロムガラス板は Mann 1 5 9 5 photorepeater (商品名) に於いて1/2秒宛増加する時間の間単一の区分が1/2に縮小された像に対して露光された。実施例1の組成物Iは露光されたレジストを完全に除去するために7.5秒の最小露光時間を要した。8 mlの組成物Iと、pH 1 2.0に於いて3 0秒よりも速い溶解速度及びpH 1 1.3よりも小さい曇点を有するフェノール・フォルムアルデヒド・レゾール樹脂 (Hoechst 製の Phenodur 3 7 3 U (商品名)) の1 8重量%溶液4 mlとを含む組成物IVは、同一の方法で露光及び現像されて、僅かに2.0秒の最小露光時間即ち3乃至4倍も速い相対速度を有した。

実施例 5

m-クレゾール・フォルムアルデヒド・ノボラック樹脂の1 8重量%溶液2 mlと1 0 mlの実施例1の組成物Iとを含むレジスト組成物Vが製造された。この樹脂は、pH 1 2.5 5及び1 2.0 6に於いて1 5秒よりも速い溶解速度及びpH 1 1.1 9に於いては約3 0秒の溶解速度を有し、又 pH 1 0.6 8に於ける曇点を有した。この組成物はクロムガラス上に被覆されて、2.2秒の最小露光時間即ち組成物Iのみの対照試験用試料に対して3倍の増加を示した。その像がポストベークされ、通常の方法を用いてクロムが食刻されて高品質のクロム・マスクが容易に形成された。上記実施例は、本発明の組成物を使用することにより著しい速度の増加が達成され得ることを示している。

本発明の組成物は、反復、自動及び投影プリント方法の如くレジスト方法の実用性が露光速度により制限される場合に特に有利である。